

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03011350 A**(43) Date of publication of application: **18.01.91**

(51) Int. Cl.

**G03F 7/038**  
**H01L 21/027**
(21) Application number: **01145282**(22) Date of filing: **09.06.89**(71) Applicant: **TOSOH CORP**
(72) Inventor: **TSUTSUMI YOSHITAKA**  
**TANAKA TETSUO**  
**FUKAMACHI MASATO**  
**HASEGAWA MASAZUMI**

(54) **NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE COATING**  
**FILM MATERIAL**

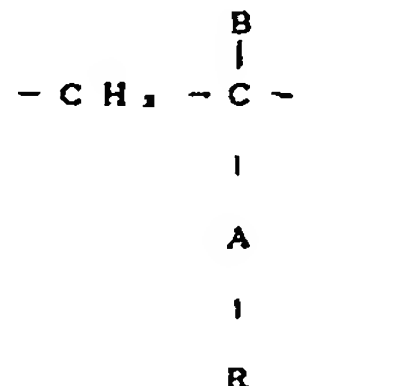
solid-state image pickup elements and semiconductor  
integrated circuit element etc.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio

**PURPOSE:** To provide the negative type coating film material which is transparent in a visible light region, is resistant to dry etching and is excellent in sensitivity and resolution by using a polymer having an arom. ring for a base polymer, giving a substituent having an unsatd. group to this arom. ring and using an additive.

**CONSTITUTION:** The coating film material consists of the rein contg. the structural unit in which R in formula I consists of the group contg. unsatd. double bonds and the additive. In the formula, A denotes a benzene ring and/or naphthalene ring; B denotes H, 1 to 4C alkyl group. The negative type photosensitive coating film material consisting of the resin having the unsatd. group in the arom. ring and the additive is transparent in the visible light region, is extremely little in the influence of oxygen faults at the time of exposing, is resistant to dry etching and has the high sensitivity and the resist function excellent in the resolution and, therefore, this material is adequate as a coating material and a smoothing resin to be used for



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-11350

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

G 03 F 7/038  
H 01 L 21/027

識別記号

5 0 1

庁内整理番号

7124-2H

⑭ 公開 平成3年(1991)1月18日

2104-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ネガ型感光性塗膜材

⑯ 特 願 平1-145282

⑰ 出 願 平1(1989)6月9日

⑱ 発 明 者 堤 義 高 山口県下松市東陽5丁目14番11号  
⑱ 発 明 者 田 中 哲 夫 山口県防府市大字牟礼1500番地の1  
⑱ 発 明 者 深 町 正 人 山口県新南陽市清水1丁目13番6号  
⑱ 発 明 者 長 谷 川 正 積 山口県新南陽市政所4丁目5番5号303  
⑲ 出 願 人 東 ソ ー 株 式 会 社 山口県新南陽市大字富田4560番地

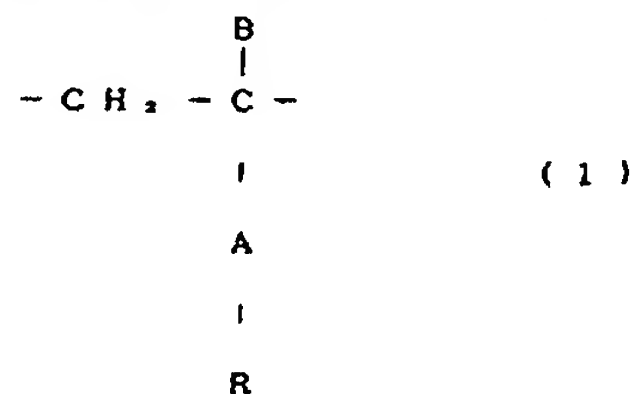
明 細 書

1 発明の名称

ネガ型感光性塗膜材

2 特許請求の範囲

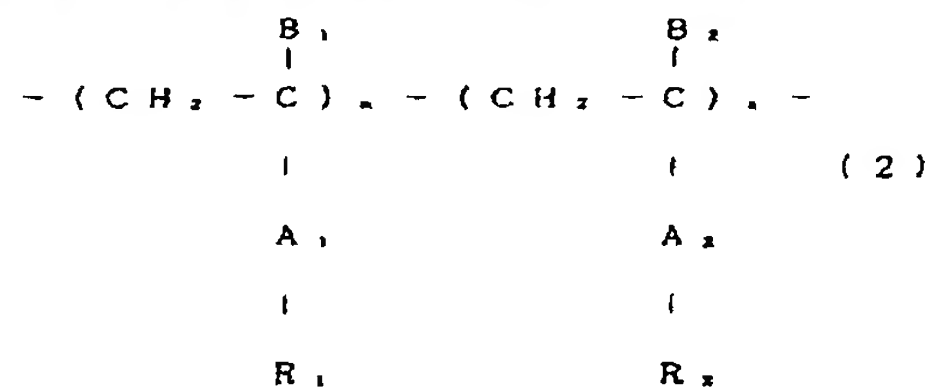
(1) ポリマーと添加剤とからなるネガ型感光性塗膜材において該ポリマーが下記(1)式においてRが不飽和二重結合を含む基からなる構造単位を含有することを特徴とするネガ型感光性塗膜材。



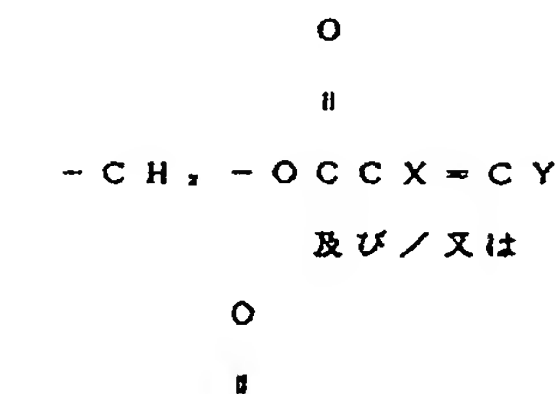
(Aはベンゼン環及び/又はナフタレン環、BはH、C1～4のアルキル基を示す。)

(2) 請求項1記載の該ポリマーが下記(2)式に示される不飽和二重結合からなる構造単位を含有

することを特徴とするネガ型感光性塗膜材。



(A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はベンゼン環及び/又はナフタレン環、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>はH、C1～4のアルキル基を示し、R<sub>1</sub>は



を、R<sub>2</sub>はH、CH<sub>3</sub>、Zを示す。XはH、C1～C4のアルキル基、シアノ基、ハロゲンを示し、YはH、C1～C4のアルキル基を示し、Zはハ

ロゲンを示す。 $m/(m+n)=0.01\sim 1.0$ である。)

(3) 添加剤が下記に示される化合物を少なくとも1種以上含むことを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性塗膜材。

ジメチルアニリン、*o*-ニトロジメチルアニリン、*m*-ニトロジメチルアニリン、*p*-ニトロジメチルアニリン、ピクラミド、2-クロロ-4-ニトロジメチルアニリン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、4,4'-テトラエチルジアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(*n*-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル。

(4) 添加剤が4-ジメチルアミノベンゾフェノン及び/又は4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン及び/又は4,4'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンであることを特徴とする請

求項1記載のネガ型感光性塗膜材。

(5) 添加剤が4-ジメチルアミノベンゾフェノン及び/又は4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン及び/又は4,4'-テトラエチルジアミノベンゾフェノンとベンゾフェノンとの組み合わせからなることを特徴とする請求項1記載のネガ型感光性塗膜材。

### 3 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線に感応するレジスト機能を有し、400nm以上の光に対して透明なコーティング材及び平滑用樹脂として用いることのできるネガ型感光性塗膜材に関するものである。

#### [従来の技術]

近年、撮像素子を使用したカラービデオカメラの普及に伴い高画質撮像素子の需要が高まりつつある。この固体撮像素子には基本型としてCCD型とMOS型がある。これらの素子を製造する時CCD成いはMOSチップ上にカラーフィルター

を設ける必要がある。このフィルターを設ける方法に以下の2つの方法がある。即ち、

(1) CCD成いはMOSチップ上へガラス板に形成したカラーフィルターを貼り合わせる方法、

(貼り合わせ法)

(2) CCD成いはMOSチップ上に染色法でカラーフィルターを直接形成し積み重ねる方法。(オンチップ法)

貼り合わせ法はカラーフィルターとCCD成いはMOSチップとの合わせ精度を2 $\mu$ m以下にする必要があり、高画質化への対応が困難である。更に、貼り合わせ面に泡が残るとの問題が多々発生するため、歩留まりがそれほど向上しないという問題点を抱えており、最近ではオンチップ法へと移行しつつある。

#### [発明が解決しようとする課題]

一方、オンチップ法は貼り合わせ法に比べて精度良く製造出来るメリットはあるが、チップ上に積み重ねていくため段差が生じ均一な厚みのカラー層を作りにくいとの問題点がある。従って、平

坦化のため、カラー層とカラー層とのインターミキシングを避けるために中間層を設ける必要があり、ポリグリシジルメタクリレート(PGMA)タイプ成いは変性PGMAタイプが使用されている。これらの材料は可視光域で透明であり、加熱することにより溶剤不溶化を起こし、遠紫外光の照射でポジレジストとしての特性を示すため、現在一般に保護膜、平滑膜として使用されているが、感度が悪い、耐ドライエッチング性も悪い、平滑性もそれほど良くない、更に露光部にレジストの現像残が発生しやすいとの問題点を抱えている。さらに、PGMAの側鎖にシンナモイル基を導入したタイプは遠紫外線に対して硬化し、同様に保護膜、平滑膜に使用できるが、耐ドライエッチング性が悪い。また、撮像素子の表皮の保護膜には、可視光域での透明性が高く、高感度、高ドライエッチング耐性を有した材料が要求されているが、いまだ満足のいく材料は見出だされていない。

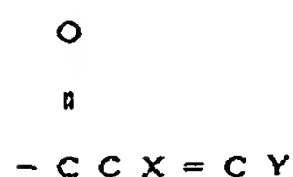
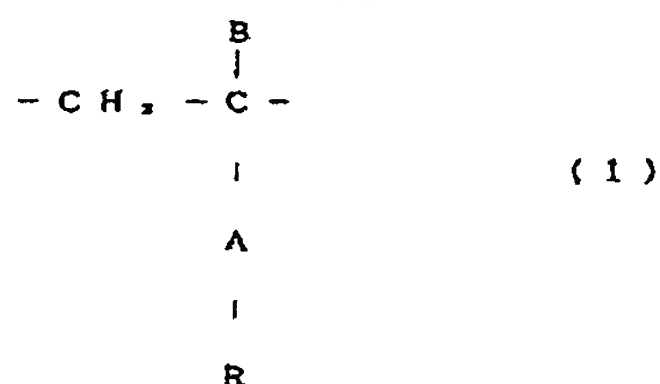
本発明の目的は上記した従来技術の問題点を克服し、可視光域で透明で、耐ドライエッチング性

を有し、高感度かつ解像性に優れたレジスト機能  
を有したコーティング材及び平滑用樹脂を提供す  
ることにある。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者らは、このような背景をもとに鋭意研  
究を重ねた結果、ベースポリマーに芳香環を有し  
たポリマーを用い、その芳香環に不飽和基を持  
った置換基をつけ、かつ添加剤を用いることにより  
上述の問題点を解決できることを見出し本発明  
に到達した。

即ち、該樹脂が下記(1)式においてRが不飽  
和二重結合を含む基からなる構造単位を含有する  
ことを特徴とする樹脂と添加剤とからなるネガ型  
感光性塗膜材を提供することにある。



を、R<sub>1</sub>はH、CH<sub>3</sub>、Zを示す。XはH、C1～  
C4のアルキル基、シアノ基、ハロゲンを示し、  
YはH、C1～C4のアルキル基を示し、Zはハ  
ロゲンを示す。m/(m+n)=0.01～1.0  
である。)

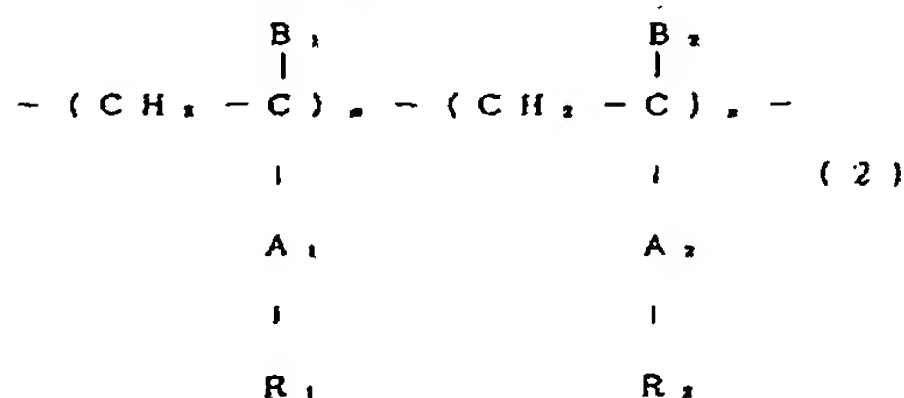
なお、上式におけるB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、X、Yのアル  
キル基としては、メチル基、エチル基、プロピル  
基、ブチル基等を、X、Zのハロゲンとしてはフ  
ッ素、塩素、臭素、ヨウ素等を挙げることができ  
る。

本発明における芳香環に不飽和基を有する樹脂  
の合成方法には、特に限定はないが、例えば以下  
の方法で合成できる。

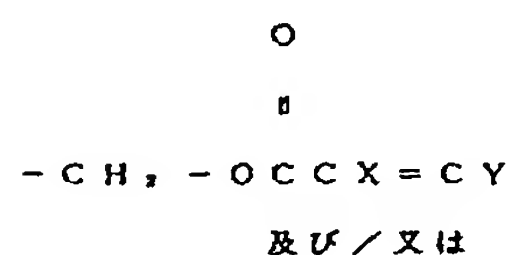
ハロゲンメチル化ポリスチレンあるいはハロゲ  
ンメチル化スチレン/スチレン共重合体と一般式  
(3)

(Aはベンゼン環及び/又はナフタレン環、Bは  
H、C1～4のアルキル基を示す。)

特に、下式(2)に示すような不飽和二重結合  
を基本とする骨格であり、添加剤を加えることを  
特徴とするものである。



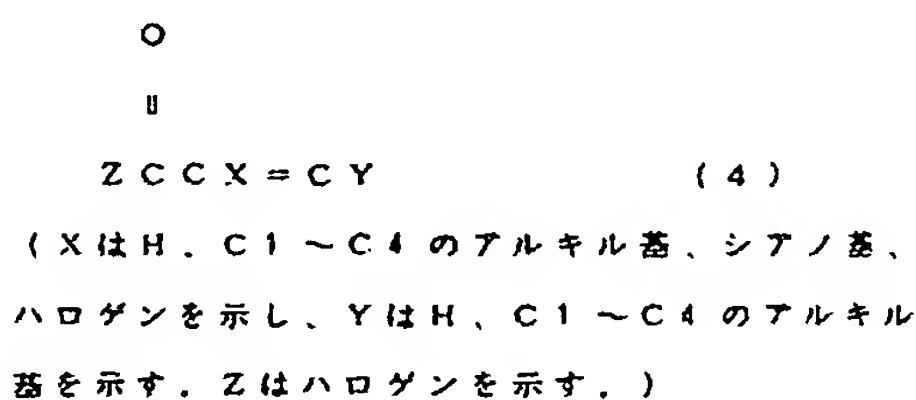
(A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>はベンゼン環及び/又はナフタレン  
環、B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>はH、C1～4のアルキル基を示  
し、R<sub>1</sub>は



(XはH、C1～C4のアルキル基、シアノ基、  
ハロゲンを示し、YはH、C1～C4のアルキル  
基を示す。MはNa、Kのアルカリ金属塩、アン  
モニウム塩を示す。)

とをジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミ  
ドのような非プロトン性極性溶媒中にて、30～  
100℃で2～20時間反応した後、メタノール  
/水中にてポリマーを沈澱させることによって得  
られる。

また、ポリスチレン及び/又はポリα-メチル  
スチレンと一般式(4)



とを二硫化炭素、ニトロベンゼン、クロロホルム等の溶媒中にて塩化アルミニウム、塩化第二鉄等を触媒として、フリーデルクラフツ反応を行うことによっても合成できる。

本発明における二重結合の導入率には特に限定はないが、スチレンに対して1～100mol%、好ましくは5～50mol%の導入の場合、特性が優れている。また、分子量に関しても、特に限定はないが、重量平均分子量が5000～1000000（ポリスチレン換算）が好ましい。さらに、反応の原料になるポリスチレン、ポリα-メチルスチレン、ハロゲンメチル化ポリスチレンの重合方法は公知のラジカル重合、イオン重合の手法によって得られる。特に、リビングアニオン重合によって、原料ポリマーを合成した場合には、本発明の最終生成物の特性が一段と向上する。

本発明の添加剤は本発明の樹脂と均一に溶解し、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線に対して感応し、400nm以上の可視光域で透明である必要があり、例えば、ジメチルアニリン、

o-ニトロジメチルアニリン、m-ニトロジメチルアニリン、p-ニトロジメチルアニリン、ピクラミド、2-クロロ-4-ニトロジメチルアニリン、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、4,4'-テトラエチルジアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルのうち少なくとも1種以上含有していることが望ましい。また、上記の添加剤に増感剤等の他の添加剤を加えてもよい。本添加剤の特徴は酸素障害の影響が極めて小さいことにあり、酸素雰囲気での露光に適している。特に、4-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-テトラメチルジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンは、現在露光装置の中で最も一般的に使用されている縮小投影露光装置で露光する際に、極めて優れた効果を発揮する。また、これらの添加剤と

ベンゾフェノンとの組み合わせも非常に効果的な添加剤である。添加剤の添加量は特に限定はないが、400nm以上の可視光に対して透明な範囲内で添加する必要があり、樹脂100重量部に対して、0.1～30重量部が好ましい。

本発明のネガ型感光性塗膜材は、樹脂及び添加剤を固形分が5～30重量部になるように適当な溶剤に溶解して得られる。溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは2種以上混合して用いることができる。また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、

シリコン系等の界面活性剤を添加することができる。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合することができる。

#### [作用]

本発明の芳香環に不飽和基を有する樹脂と添加剤とからなるネガ型感光性塗膜材は、可視光域で透明であり、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等によるレジストパターン形成のために用いることができ、感度、解像度、耐ドライエッチング性に優れている。特に、酸素障害の影響が極めて小さく、縮小投影露光装置の露光に適している。

本発明の芳香環に不飽和基を有する樹脂と添加剤とからなるネガ型感光性塗膜材を用いて放射線照射によるレジストパターンを形成する際の使用法には格別の限定はなく慣用の方法に従って行うことができる。

例えば、本発明のネガ型感光性塗膜材は、芳香環に不飽和基を有する樹脂と添加剤とを溶剤に溶解し、0.2μmのフィルターで濾過することにより調整される。感光性樹脂溶液をシリコンウェ

ハー等の基板上あるいはシリコンウェハー上にハードベークした樹脂上にスピンコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーアライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置等にて露光を行い、現像することによってレジストパターンを形成できる。現像液としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類及びエタノール、イソプロパノール等のアルコール類の単独あるいは2種以上の混合溶液を用いることができる。塗布、プレベーク、露光、現像等その他の手法は常法に従うことができる。

#### [実施例]

#### 合成例2

300 mlの4ツ口フラスコに、クロロメチル化ポリスチレン（重量平均分子量 $2.4 \times 10^5$ 、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）=1.20、クロロメチル化率40%）5.0g、メタクリル酸カリウム1.0g及びジメチルスルホキシド100 mlを仕込み、50℃にて、4時間攪拌した。反応後、沈澱物を分別し、母液を水/メタノール（1/1重量比）中に添加し、樹脂を沈澱させ、濾過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、濾過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.4gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $2.6 \times 10^5$ 、分散度1.29であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC：82.7%、H：7.0%、CS：6.2%であった。

#### 合成例3

300 mlの4ツ口フラスコに、クロロメチル化ポリスチレン（重量平均分子量 $2.4 \times 10^5$ 、

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 合成例1

300 mlの4ツ口フラスコに、クロロメチル化ポリスチレン（重量平均分子量 $2.4 \times 10^5$ 、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）=1.20、クロロメチル化率40%）5.0g、メタクリル酸カリウム2.0g及びジメチルスルホキシド100 mlを仕込み、50℃にて、4時間攪拌した。反応後、沈澱物を分別し、母液を水/メタノール（1/1重量比）中に添加し、樹脂を沈澱させ、濾過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、濾過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.7gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $2.9 \times 10^5$ 、分散度1.38であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC：83.6%、H：7.2%、CS：1.0%であった。

分散度（重量平均分子量/数平均分子量）=1.20、クロロメチル化率40%）5.0g、クロトン酸カリウム2.0g及びジメチルスルホキシド100 mlを仕込み、50℃にて、6時間攪拌した。反応後、沈澱物を分別し、母液を水/メタノール（1/1重量比）中に添加し、樹脂を沈澱させ、濾過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、濾過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.9gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $3.0 \times 10^5$ 、分散度1.40であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC：83.3%、H：7.1%、CS：1.4%であった。

#### 合成例4

300 mlの4ツ口フラスコに、クロロメチル化ポリスチレン（重量平均分子量 $2.4 \times 10^5$ 、分散度（重量平均分子量/数平均分子量）=1.20、クロロメチル化率40%）5.0g、クロトン酸カリウム1.0g及びジメチルスルホキシ



ド100mlを仕込み、50℃にて、4時間攪拌した。反応後、沈澱物を浮別し、浮液を水/メタノール(1/1重量比)中に添加し、樹脂を沈澱させ、浮過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、浮過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.1gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $2.6 \times 10^3$ 、分散度1.35であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC: 82.5%、H: 6.9%、Cl: 6.5%であった。

#### 合成例5

300mlの4ツ口フラスコに、クロロメチル化ポリスチレン(重量平均分子量 $2.4 \times 10^3$ 、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)=1.20、クロロメチル化率40%)5.0g、 $\alpha$ -クロロアクリル酸カリウム1.5g及びジメチルスルホキシド100mlを仕込み、50℃にて、4時間攪拌した。反応後、沈澱物を浮別し、浮液を水/メタノール(1/1重量比)中に添加し、樹

せ、浮過、洗浄、乾燥を行った。収量は17.5gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $1.2 \times 10^3$ 、分散度1.22であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC: 91.6%、H: 7.4%であった。

#### 合成例7

300mlの4ツ口フラスコに、常法に従い合成したクロロメチル化ポリビニル-1-ナフタレン(重量平均分子量 $1.5 \times 10^3$ 、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)=1.25、クロロメチル化率40%)5.0g、クロトン酸カリウム1.35g及びジメチルスルホキシド100mlを仕込み、50℃にて、5時間攪拌した。反応後、沈澱物を浮別し、浮液を水/メタノール(1/1重量比)中に添加し、樹脂を沈澱させ、浮過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、浮過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.5gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は

樹脂を沈澱させ、浮過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱させ、浮過、洗浄、乾燥を行った。収量は4.3gであった。GPCによる分析を行うと、重量平均分子量は $2.5 \times 10^3$ 、分散度1.15であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC: 77.9%、H: 6.3%、Cl: 10.1%であった。

#### 合成例6

500mlの4ツ口フラスコに、ポリスチレン(重量平均分子量 $9.6 \times 10^4$ 、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)=1.06)20.0g、クロトン酸クロライド6.5g、塩化アルミニウム8.0g及び二硫化炭素300mlを仕込み、15℃にて、25時間攪拌した。反応後、溶液を水/メタノール(1/1重量比)中に添加し、樹脂を沈澱させ、浮過、水洗を行った。その後、再度、樹脂をテトラヒドロフランに溶解し、メタノール中に沈澱(溶解/沈澱を2度繰り返す)さ

$1.9 \times 10^3$ 、分散度1.30であった。また、ゲル成分に由来するピークは検出出来なかった。元素分析値はC: 86.6%、H: 6.3%、Cl: 1.5%であった。

#### 実施例1

合成例1で得られた樹脂3.0g、ベンゾフェノン0.09g、4,4'-テトラエチルジアミノベンゾフェノン0.09gをキシレン20gに溶解し、0.2 $\mu$ mのマイクロフィルターにて浮過を行い、感光性樹脂溶液とした。この感光性樹脂溶液を用いてスピナーで4インチウエファー上に塗布し、80℃、25分間循環恒温槽にてプリベークを行い1.0 $\mu$ m膜厚のレジスト膜を得た。次に5対11線縮小投影露光装置(N.A.=0.42)を用いて、レチクルを通して露光した。現像液として、酢酸イソアミルを用いて、25℃、1分間振とう現像を行った。3.0 $\mu$ mライン/スペースを1対1に現像する露光量は70mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、解像度は2.5 $\mu$ mライン/スペースまで解像できた。

また、 $1\mu\text{m}$ 厚で、塗布、ベーク、露光後の $400\text{nm}$ における透過率は $96.0\%$ であった。

さらに、ドライエッチング装置DEM-451型(日電アネルバ社製)を用いて $\text{CF}_4$ ガスによる反応性スパッタリングに対するドライエッチング耐性試験を行ったところ、エッチング速度 $650\text{Å}/\text{min}$ .であった。比較として、クロロメチル化ポリスチレンについて、同様の試験を行ったところ、そのエッチング速度は $550\text{Å}/\text{min}$ .であった。

#### 実施例2

合成例2で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ 、ベンゾフェノン $0.09\text{g}$ 、 $4,4'$ -テトラメチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ をキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $130\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.5\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### 実施例5

合成例5で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ 、ベンゾフェノン $0.09\text{g}$ 、 $4,4'$ -テトラエチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ をキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $70\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.5\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### 実施例6

合成例6で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ 、ベンゾフェノン $0.09\text{g}$ 、 $4,4'$ -テトラメチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ をキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.5\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### 実施例3

合成例3で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ と $4,4'$ -テトラメチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ とをキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.0\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### 実施例4

合成例4で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ 、ベンゾフェノン $0.09\text{g}$ 、 $4,4'$ -テトラエチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ をキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $180\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.0\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### 実施例7

合成例7で得られた樹脂 $3.0\text{g}$ 、ベンゾフェノン $0.09\text{g}$ 、 $4,4'$ -テトラエチルジアミノベンゾフェノン $0.09\text{g}$ をキシレン $20\text{g}$ に溶解し、 $0.2\mu\text{m}$ のマイクロフィルターにて濾過を行い、感光性樹脂溶液とした。実施例1に従い、レジスト機能評価を行ったところ、 $3.0\mu\text{m}$ ライン/スペースを1対1に現像する露光量は $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。また、解像度は $2.0\mu\text{m}$ ライン/スペースまで解像できた。

#### [発明の効果]

本発明の芳香環に不飽和基を有する樹脂と添加剤とからなるネガ型感光性塗膜材は、可視光域で透明で、露光時の酸素障害の影響が極めて小さく、耐ドライエッチング性を有し、高感度かつ解像性に優れたレジスト機能を有するため、固体撮像素子及び半導体集積回路素子等に使用されるコーティング材及び平滑用樹脂として好適である。

特許出願人 東ソー株式会社